

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3437383 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 34 37 383.7
㉑ Anmeldetag: 11. 10. 84
㉒ Offenlegungstag: 25. 4. 85

⑤ Int. Cl. 3:
D 06 N 7/00
A 41 D 13/10
A 41 D 31/02
D 06 F 83/00
D 03 D 15/00
A 62 B 17/00
C 09 K 3/28
D 06 N 7/02
C 08 K 7/02
C 04 B 43/02
B 32 B 7/02

DE 3437383 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
14.10.83 US 542,025

⑦① Anmelder:
Pall Corp., Glen Cove, N.Y., US

⑦④ Vertreter:
Stellrecht, W., Dipl.-Ing. M.Sc.; Griebach, D.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Haecker, W., Dipl.-Phys.;
Böhme, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 7000
Stuttgart

⑦② Erfinder:
Adiletta, Joseph G. Dr., Thompson, Conn., US

Behördeneigentum

031356 U.S.PTO
10/757076



011204

⑤④ Schwer entflammables, thermisch isolierendes Material und daraus hergestellte Kleidungsstücke

Die Erfindung betrifft ein feuerfestes bzw. schwer entflammables, wärmeisolierendes Mehrschicht-Material, insbesondere für Kleidungsstücke. Die Schichten des Materials bestehen aus einer Mischung von etwa 50 bis 94 Gew.-% anorganischer Mikrofasern, insbesondere Glasfasern, und etwa 50 bis 6 Gew.-% eines hitzebeständigen Bindemittels. Das Material ist porös und damit atmungsaktiv. Das Material ist außerdem flexibel und geschmeidig und besitzt einen Wärmewiderstand von mindestens etwa 25 s.

DE 3437383 A1

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

Anmelder: Pall Corporation
30 Sea Cliff Avenue
Glen Cove, N.Y. 11542
U.S.A.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Poröses, flexibles und geschmeidiges, schwer entflammbares und hitzebeständiges Material, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine äußere Schicht aus einem schwer entflammbaren Stoff und ein oder mehrere Schichten aus einem hitzebeständigen Material aufweist, welches aus einer Mischung von etwa 50 bis 94 Gew.-% anorganischer Mikrofasern und etwa 50 bis 6 Gew.-% eines hitzebeständigen Bindemittels besteht und einen Wärmewiderstand von mindestens etwa 25 s aufweist.
2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Mikrofasern aus einer Mischung von Glas- und Kaliumtitanat-Fasern bestehen.
3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Mikrofasern aus Glas bestehen.
4. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfasern etwa 70 bis 92 Gew.-% der Mischung ausmachen und daß das Bindemittel etwa 30 bis 8 Gew.-% der Mischung ausmacht.

A 46 342 b

k - 176

- 2 -

8. Oktober 1984

5. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glas-Mikrofasern einen Durchmesser von etwa 0,4 bis 4,0 μm , eine mittlere Länge von etwa 50 bis 3000 μm und Längenverhältnisse von etwa 20 : 1 bis 1000 : 1 aufweisen.
6. Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Glas-Mikrofasern einen Durchmesser von etwa 0,5 bis 2,0 μm aufweisen.
7. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Hetero-Polymer umfasst, welches, zumindest teilweise, aus einem Vinylchlorid-Monomer hergestellt ist.
8. Material nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Hetero-Polymer ein Äthylenvinylchloridacrylamidterpolymer ist.
9. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der schwer entflammbare Stoff einen Stoff aus aromatischem Polyamid umfasst, welcher aus Garnen hergestellt ist, die ihrerseits aus einem der Meta- oder Para-orientierten Isomere des Phenylendiamins und einem der Meta- oder Para-orientierten Isomere des Phthalolylchlorids hergestellt sind.
10. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der schwer entflammbare Stoff ein schwerer Baumwollstoff mit einem Grundgewicht von etwa 67,8 bis 390 g/m^2 ist.

11.10.84

3437383

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 3 -

11. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hitzebeständige Material in Form zweier oder mehrerer Schichten vorliegt, von denen jede eine Dicke zwischen etwa 203 und 762 μm aufweist.
12. Material nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das feuerfeste Material in Form von vier oder mehr Schichten vorliegt.
13. Material nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht eine Dicke von etwa 254 bis 508 μm aufweist.
14. Material nach Anspruch 1, bei dem das hitzebeständige Material derart hergestellt und/oder nachbehandelt ist, daß es wasser- und ölabweisend sowie widerstandsfähig gegen Lösungsmittel und Detergenzien ist.
15. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es porös ist und eine Luftdurchlässigkeit von etwa 3,05 bis 6093 l/m^2 bei einem Druck von etwa 1,27 mbar und einer Temperatur von 50°C aufweist und eine Gesamtdicke von etwa 762 bis 2540 μm besitzt.
16. Material nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Wärmewiderstand von mindestens etwa 30 s aufweist.

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 4 -

17. Verwendung eines Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Feuerschutzbekleidung.
18. Schwer entflammbares und hitzebeständiges Kleidungsstück aus einem Material nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

- 5 -

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

Anmelder: Pall Corporation
30 Sea Cliff Avenue
Glen Cove, N.Y. 11542
U.S.A.

Schwer entflammbares, thermisch
isolierendes Material und daraus
hergestellte Kleidungsstücke

Die Erfindung betrifft ein poröses, flexibles und geschmeidiges, schwer entflammbares und hitzebeständiges Material sowie daraus hergestellte Kleidungsstücke, die sowohl gegen Flammen schützen als auch für eine Wärmeisolation sorgen.

Es sind verschiedene Materialien verfügbar, welche ziemlich schwer entflammbar sind und von denen einige geschmeidig bzw. flexibel sind. Für einige Anwendungen, beispielsweise Feuerwehruniformen, Bügelbrettauflagen und Handschuhe zum Handhaben von heißen Materialien bzw. Gegenständen ist die letztgenannte Eigenschaft dabei von beträchtlicher Bedeutung. Um seine Funktion bei den erwähnten Anwendungen wirksam zu erfüllen, muß sich nämlich das Material der Form des Gegenstandes bzw. bei Kleidern oder Handschuhen der Form des Körpers anpassen und dabei ausreichend flexibel sein, um sich während

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 6 -

des Gebrauchs zu biegen und dabei seinen Zusammenhalt und/oder seine schwere Entflammbarkeit beibehalten.

Bei einigen Anwendungen ist die schwere Entflammbarkeit nicht ausreichend; vielmehr ist auch der Schutz gegen hohe Temperaturen eine kritische Forderung. Beispielsweise sind Feuerwehrleute bei ihrer Arbeit sowohl den Flammen als auch hohen Temperaturen ausgesetzt. Auch in anderen Fällen, beispielsweise bei Rennfahrern, Düsenjägerspiloten usw. besteht die Bedrohung durch Feuer und Hitze. Bei einer Verwendung in diesem Zusammenhang muß das für den Schutz des Trägers vorgesehene Material nicht nur einen Schutz gegen das Feuer bieten, sondern den Menschen auch angemessen gegen die schädlichen oder gar tödlichen Auswirkungen einer längeren Hitzeeinwirkung schützen.

Weiterhin muß das Material bzw. das daraus hergestellte Kleidungsstück seinen Zusammenhalt bzw. seine Festigkeit im Gebrauch beibehalten. Das Material muß also bei Einsatz unter den bestimmungsgemäßen Bedingungen reißfest und haltbar sein. Die den Umgebungsbedingungen ausgesetzte äußere Schicht sollte im Idealfall widerstandsfähig gegen Einstiche, reiß- und abriebfest sein und nicht abblättern. Zumindest die äußerste Schicht eines Materials der betrachteten Art sollte also so dauerhaft und widerstandsfähig sein wie ein normaler Kleiderstoff.

Ein weiteres wünschenswertes Merkmal, welches bei Materialien für den Einsatz im Feuer und/oder bei hohen

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 7 -

Temperaturen angestrebt wird, besteht darin, daß es eine gewisse Porosität besitzt, welche das Hindurchtreten von Luft gestattet, so daß Luft vom Körper des Benutzers in die Umgebung gelangen kann, wodurch die erforderliche Abkühlung der Körpertemperatur ermöglicht wird und wodurch Belastungen durch eine Übertemperatur vermieden werden, die schnell zu einem körperlichen Zusammenbruch führen können.

Es wurden bereits zahlreiche schwer entflammbare und isolierende Materialien entwickelt. Keines dieser Materialien erfüllt jedoch, insbesondere bei Verwendung für eine Feuerschutzbekleidung, alle vorstehend aufgeführten Bedingungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Material der eingangs angegebenen Art dahingehend zu verbessern, daß unter den verschiedenen Einsatzbedingungen insgesamt ein verbesserter Schutz erreicht wird.

Diese Aufgabe wird bei dem angegebenen Material gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß es mindestens eine äußere Schicht aus einem schwer entflammbaren Stoff und ein oder mehrere Schichten aus einem hitzebeständigen Material aufweist, welches aus einer Mischung von etwa 50 bis 94 Gew.-% anorganischer Mikrofasern und etwa 50 bis 6 Gew.-% eines hitzebeständigen Bindemittels besteht und einen Wärmewiderstand von mindestens etwa 25 s aufweist.

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 8 -

Bei einer bevorzugten Ausführungsform eines Materials gemäß der Erfindung besteht eine innere Schicht aus etwa 92 Gewichtsteilen von Glas-Mikrofasern und etwa 8 Gewichtsteilen des Bindemittels.

Weiterhin hat es sich als günstig erwiesen, wenn die schwer entflammbare äußere Stoffschicht aus gewebten aromatischen Polyamid- oder Aramidfasern besteht, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen "NOMEX" von der Firma duPont de Nemours & Company in den Handel gebracht werden.

Das Laminatmaterial gemäß der Erfindung ist kräftig, leicht und geschmeidig. Es ist schwer entflammbar und wärmeisolierend und besitzt außerdem eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen ein Reißen, Abschürfungen und Einstiche. Das erfindungsgemäße Material kann ferner so ausgerüstet werden, daß es wasser- und ölabweisend und widerstandsfähig gegen Detergenzien und Lösungsmittel ist. Das erfindungsgemäße Laminatmaterial besitzt ferner eine Entzündungsverzögerung von mindestens etwa 25 s, wobei von der nachstehend noch näher zu erläuternden Definition ausgegangen wird.

Die einzige Figur der Zeichnung zeigt eine perspektivische schematische Darstellung des Aufbaus einer Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Entflammbarkeit und der Hitzebeständigkeit des aus mehreren Schichten bestehenden Materials gemäß der Erfindung.

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 9 -

Der hitzebeständige bzw. thermisch isolierende Teil des Mehrschicht-Materials gemäß der Erfindung besteht aus ein oder mehreren Schichten, die ihrerseits aus einer Mischung anorganischer Mikrofasern und eines hitzebeständigen Bindemittels bestehen. Die Schichten haben dabei die Form dünner Folien aus einer kontinuierlichen Matrix des Bindemittels, welche durch die anorganischen Mikrofasern verstärkt ist, wobei die fertige Struktur sowohl porös als auch flexibel und geschmeidig ist. Die anorganischen Mikrofasern sind in den fertigen trockenen Folien in einer Menge zwischen etwa 50 und 94 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 70 und 92 Gew.-% vorhanden, wobei sich ein Faseranteil von etwa 92% als besonders vorteilhaft erwiesen hat. (Sämtliche Angaben über Prozente oder Teile sind in der vorliegenden Anmeldung, soweit nichts anderes angegeben ist, Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente).

Die anorganischen Mikrofasern werden in Form von Mikrofaserver-Stapelfasern verwendet. Glas-Mikrofasern, welche erfindungsgemäß verwendet werden, haben eine mittlere Länge von etwa 50 bis 3000 μm und einen Durchmesser von etwa 0,4 bis 4 μm , insbesondere von etwa 0,5 bis 2 μm . Das Aspekt- bzw. Längen (zu Durchmesser)-Verhältnis der Glasfasern liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 20:1 bis 1000:1, vorzugsweise in der Größenordnung von etwa 100:1. Glas-Mikrofasern dieses Typs sind im Handel, beispielsweise von der Firma Johns Mendel Corporation, in verschiedenen "Graden" erhältlich, wobei beispielsweise "Grad 106" bedeutet, daß

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 10 -

die Fasern einen Nenndurchmesser von etwa $0,6 \mu\text{m}$ bei einer Streuung zwischen $0,54$ und $0,68 \mu\text{m}$ haben. Ferner bedeutet "Grad 104" einen Nenndurchmesser von $0,45 \mu\text{m}$ bei einem Toleranzbereich von $0,40$ bis $0,55 \mu\text{m}$. Bei "Grad 108A" beträgt der Nenndurchmesser $0,9 \mu\text{m}$ mit einem Toleranzbereich von $0,69$ bis $1,1 \mu\text{m}$. "Grad 112" bedeutet einen Nenndurchmesser von $3 \mu\text{m}$ mit einem Toleranzbereich von $2,6$ bis $3,8 \mu\text{m}$. Mischungen von Glasfasern unterschiedlichen "Grades" können ebenfalls benutzt werden, um eine andere Verteilung der Faserdurchmesser zu erreichen als sie bei Glasfasern eines Grades möglich ist.

Anderer anorganische Mikrofasern, wie z.B. aus Metall, Aluminiumoxid oder Kaliumtitanat, können ebenfalls verwendet werden, werden jedoch weniger bevorzugt. Mischungen aus verschiedenen anorganischen Mikrofasern, wie z.B. aus Glas und Kaliumtitanat, können ebenfalls verwendet werden. Kaliumtitanat-Fasern haben typischerweise einen Durchmesser zwischen etwa $0,1$ und $0,5 \mu\text{m}$. Vorzugsweise liegt die Länge dieser Fasern dabei in einem Bereich von etwa 5 bis $25 \mu\text{m}$, wobei das bevorzugte Längenverhältnis bei etwa $50:1$ liegt. Bei einer bevorzugten Mischung werden etwa 80 Gew.-% Glas-Mikrofasern und etwa 20 Gew.-% Kaliumtitanat-Mikrofasern verwendet.

Das Bindemittel wird in einer Menge von etwa 50 bis 6 Gew.-% , vorzugsweise etwa 30 bis 8 Gew.-% , und insbesondere von etwa 8 Gew.-% verwendet.

A 46 342 b

k - 176

- 11 -

8. Oktober 1984

Ein Bindemittel, welches bei einem erfindungsgemäßen Material verwendet werden soll, muß die nachstehend aufgeführten Eigenschaften haben. Es muß die Mikrofasern in ihrer Lage halten und einbinden und dadurch für den strukturellen Zusammenhalt des wärmeisolierenden Teils sorgen. Das Bindemittel muß dann, wenn es mit den Mikrofasern zusammengebracht wird, eine Struktur bilden, welche sowohl porös als auch flexibel bzw. geschmeidig ist, so daß das fertige Mehrschicht-Material später beispielsweise für Kleidungsstücke verwendet werden kann, wo die Geschmeidigkeit bzw. Flexibilität im Gebrauch wichtig ist und wo ein atmungsaktives Material gefordert wird. Das Bindemittel muß ferner erhöhten Temperaturen für längere Zeit ohne eine Beeinträchtigung seiner Eigenschaften standhalten können, muß also seinen Zusammenhalt bewahren und darf nicht steif werden bzw. bei erhöhten Temperaturen seine Flexibilität verlieren. Um die erforderliche Porosität zu erhalten, die bei einem atmungsaktiven Material gefordert wird, soll das Bindemittel, wenn es mit den Mikrofasern gemischt wird, ehe die faserverstärkten Folien fertiggestellt werden, in Form von Partikeln vorliegen, vorzugsweise in Form einer Emulsion oder eines Latex, wobei die Größe der Bindemittelpartikel kleiner als etwa 1 μm und vorzugsweise kleiner als etwa 0,3 μm ist.

Gegen hohe Temperaturen beständige Kunstharz-Materialien, wie z.B. Harnstoff-Harze, Phenol-Harze, Epoxyd-Harze und Silikat-Harze können verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie die oben angegebenen Bedingungen erfüllen.

A 46 342 b

k - 176

- 12 -

8. Oktober 1984

Viele von diesen hoch hitzebeständigen Harzen werden jedoch beim Aushärten steif, so daß ihnen das erforderliche Maß an Flexibilität bzw. Geschmeidigkeit fehlt. Andere Bindemittel, welche nicht selbst schwer entflammbar und hitzebeständig sind, können verwendet werden, wenn man ihnen feuerhemmende Zusätze zusetzen kann und wenn die Partikelgröße des Kunstharzmaterials kleiner als etwa 1 μm ist. Das bevorzugte Bindemittel ist ein Hetero-Polymer aus einem Vinylchloridmonomer (welches für die schwere Entflammbarkeit sorgt) und aus Ethylen, wobei ein Ethylenvinylchlorid-Acrylamidterpolymer besonders bevorzugt wird. Materialien dieser Art werden unter dem Warenzeichen "AERFLEX" von der Firma Aer Products and Chemicals, Inc. in den Handel gebracht. Besonders vorteilhaft ist "AERFLEX" 4500, ein Ethylenvinylchloridterpolymer mit Amiden als funktionellen Gruppen als Emulsion. Der Feststoffgehalt dieser Emulsion beträgt mindestens 50 Gew.-%, und die mittlere Partikelgröße beträgt etwa 0,12 μm .

Der hitzebeständige bzw. wärmeisolierende Teil der erfindungsgemäßen Mehrschichtstruktur wird vorzugsweise nach folgendem Verfahren hergestellt: die Fasern werden mit Wasser unter Umgebungsbedingungen gemischt, um eine Dispersion bzw. Schlämme herzustellen. (Wenn Glas-Mikrofasern verwendet werden, dann wird der pH-Wert des Wassers vor dem Zusatz der Mikrofasern auf den sauren Bereich und auf einen pH-Wert von etwa 5 eingestellt. Es kann aber mit pH-Werten im Bereich von 3 bis 11 gearbeitet werden.)

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 13 -

Nach dem Umrühren zum Bilden einer Schlämme oder Dispersion der Fasern wird der hitzebeständige Binder als Emulsion oder Latex zugesetzt. Die dabei erhaltene Mischung hat a) einen Feststoffgehalt von etwa 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als etwa 10 Gew.-%, insbesondere von etwa 2 Gew.-%, und b) eine Viskosität in dem Bereich von etwa 1 bis 100 cP unter Umgebungsbedingungen, vorzugsweise von weniger als etwa 30 cP. Die Mischung wird für eine längere Zeit, vorzugsweise für etwa 20 bis 60 Minuten, durchgemischt, um eine gleichmäßige Schlämme zu erhalten. Die Schlämme bzw. Dispersion wird dann auf einem offenzelligen Material zu einer flachen Schicht vergossen bzw. ausgebreitet, und das Wasser wird entfernt. Jede geeignete Vorrichtung, insbesondere von der Art, wie sie für die Papierherstellung verwendet wird, wie z.B. ein Einlaufkasten, kann verwendet werden, um die Dispersion von Fasern und hitzebeständigem Bindemittel zu vergießen bzw. auszubreiten. Nach dem Entfernen des Wassers, typischerweise nach einer Entwässerung, an die sich das Arbeiten mit Unterdruck anschließt, wird die so gebildete Schicht getrocknet, und das als Bindemittel verwendete Harz wird gehärtet. Eine andere Möglichkeit der Verfahrensführung besteht darin, daß man den hitzebeständigen und wärmeisolierenden Teil des Mehrschicht-Materials als Schlämme direkt auf die schwer entflammbare äußere Schicht gießt, beispielsweise auf ein Aramid-Fasergewebe (NOMEX) oder auch auf einen verstärkenden gewebten, groben Stoff, der beispielsweise aus verwebten Glasfilamenten besteht.

A 46 342 b

k - 176

- 14 -

8. Oktober 1984

Ein bevorzugtes Verfahren zum Herstellen der hitzebeständigen und isolierenden Schicht mit den bevorzugten Fasern, nämlich Glas-Mikrofasern, umfasst folgende Schritte:

1. Etwa 1000 Teile Wasser werden in einen Tank eingefüllt, und der pH-Wert des Wassers wird mit einer Säure, beispielsweise Schwefelsäure, auf etwa 5 eingestellt.
2. Eine Mischung aus Glas-Mikrofasern mit einem Durchmesser zwischen etwa 0,2 und 2,0 Mikro-Meter und einem Längenverhältnis von etwa 100:1 wird in dem Wassertank in einer solchen Menge dispergiert, daß auf etwa 1000 Gewichtsteile Wasser 1 Gewichtsteil Glas-Mikrofasern vorhanden ist. Die Glas-Mikrofasern werden unter Umrühren bei Umgebungsbedingungen in dem Wasser dispergiert.
3. Dieser Dispersion wird das Bindemittelharz in Form einer wässrigen Emulsion mit 15 Gew.-% Feststoffen, d.h. Bindemittel, zugesetzt. Die Bindemittel-Emulsion wird in einer solchen Menge zugesetzt, daß der Feststoffgehalt der Emulsion, d.h. das Gewicht des Bindemittels, etwa 1 Gewichtsteil auf 10 Gewichtsteile der Glas-Mikrofasern ausmacht; das Verhältnis von Bindemittel-Feststoff zu Glas-Mikrofasern beträgt also etwa 1:10.
4. Nach dem Umrühren für ein längeres Zeitintervall, beispielsweise etwa 40 Minuten, zur Erzielung einer

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 15 -

gleichmäßigen Dispersion der Komponenten, wird die Dispersion auf einer offenzelligen Oberfläche ausgegossen bzw. ausgebreitet. Danach lässt man das Wasser für einen Zeitraum von etwa 2 s frei abtropfen und arbeitet anschließend mit einem Unterdruck, um das restliche Wasser zu entfernen. Die dabei erhaltene Folienstruktur wird dann für etwa 2 Minuten durch einen Trockner hindurchgeführt, in dem eine Temperatur von etwa 104 bis 177°C herrscht, insbesondere eine Temperatur von etwa 149°C. Das auf diese Weise erhaltene poröse, blattförmige Material in Form einer kontinuierlichen Matrix des Bindemittels, welche durch die Glas-Mikrofasern verstärkt ist, kann dann in dieser Form oder in Form mehrerer Lagen als poröser, hitzebeständiger bzw. wärmeisolierender Teil des Mehrschicht-Materials verwendet werden.

Wenn es erwünscht ist, kann man die hitzebeständige bzw. wärmeisolierende Schicht bzw. die Schichten mit Hilfe eines geeigneten Wirkstoffes so behandeln, daß sie wasser- und ölabweisend und widerstandsfähig gegen Lösungsmittel und Detergenzien wird bzw. werden. Der entsprechende Wirkstoff kann statt bei der Nachbehandlung auch vorher der Schlämme aus Mikrofasern und Bindemittel zugesetzt werden. Obwohl hierdurch das Herstellungsverfahren vereinfacht wird, hat es sich gezeigt, daß die Nachbehandlung der zuvor fertiggestellten hitzebeständigen bzw. wärmeisolierenden Schicht mit einem die Oberflächenspannung ändernden Mittel zu einem

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 16 -

vorteilhafteren Ergebnis führt, da die öl- und wasserabweisende Wirkung und die Widerstandsfähigkeit gegen Detergenzien und Lösungsmittel in diesem Falle besser ist. Das Verfahren der Nachbehandlung mit entsprechenden Wirkstoffen wird also bevorzugt.

In der vorliegenden Anmeldung haben die nachfolgend angegebenen Begriffe die folgende Bedeutung:

wasserabweisend: hierunter wird die Fähigkeit verstanden, daß das Material von Wasser nicht naß wird und daß das Wasser nicht durch das Material hindurchtritt. Der folgende Versuch soll dazu dienen, die Materialien zu charakterisieren, die gemäß der Erfindung als wasserabweisend verwendet werden: ein quadratisches Materialstück mit einer Seitenlänge von etwa 12,7 cm wird unter einem Winkel von 45° angeordnet. Auf die Oberfläche des Materials läßt man aus einer Pipette aus einer Höhe von etwa 15,2 cm 5 Tropfen Wasser fallen. Wenn die Wassertropfen von der Oberfläche abrollen und nicht in das Material eindringen und dieses nicht naß machen, dann wird das Material als wasserabweisend bezeichnet.

ölabweisend: diese Eigenschaft trifft auf ein Material zu, welches von einer ölhaltigen Flüssigkeit nicht benetzt wird und durch welches diese ölhaltige Flüssigkeit auch nicht hindurchtritt. Es wird mit der gleichen Prüfanordnung gearbeitet, die vorstehend für die Prüfung auf ein wasserabweisendes

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 17 -

Verhalten verwendet wurde. Man lässt jedoch anstelle von Wassertropfen 5 Mineralöltropfen auf das Material fallen. Wenn sich die Mineralöltropfen sammeln, aber die Oberfläche des Materials nicht benetzen oder durchdringen, dann wird das Material als ölabweisend bezeichnet.

Detergenzienfest: Dieser Begriff bezeichnet die Fähigkeit des Materials, eine Flüssigkeit auf Detergenzbasis abzuweisen, was bedeutet, daß das Material von einer solchen Flüssigkeit nicht naß wird und auch nicht durchdrungen wird. In der beschriebenen Prüfanordnung werden 5 Tropfen einer wässrigen Detergenzlösung, wie z.B. einer Polyoxiethylensorbitanmonolauratlösung, auf das Material getropft. (Eine solche Detergenzlösung ist als "Tween 20" von der Firma Atlas Powder Company im Handel erhältlich.) Die genannte Chemikalie wird mit einer Konzentration von 20 Gew.-% in Wasser verwendet. Wenn sich die Detergenzlösung sammelt, dabei jedoch die Oberfläche des untersuchten Materials nicht benetzt und nicht in dieses eindringt, dann wird das Material als detergenzienfest bezeichnet.

Lösungsmittelfest: Diese Eigenschaft besitzt ein Material, welches von einem Lösungsmittelgemisch nicht benetzt und nicht durchdrungen wird. Zur Prüfung werden 5 Tropfen einer 20-prozentigen Lösung von Isopropylalkohol in Wasser anstelle von Wassertropfen auf das Material getropft. Wenn das Lösungsmittel abläuft und die Oberfläche des untersuchten Materials nicht benetzt

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 18 -

und nicht in diese eindringt, dann wird das Material als lösungsmittelfest bezeichnet.

Das Behandlungsmittel, welches verwendet wird, um das Mehrschicht-Material gemäß der Erfindung öl- und wasserabweisend zu machen und um es vorzugsweise auch detergenzien- und lösungsmittelfest zu machen, kann jedes Mittel sein, welches dem Material die erforderlichen Eigenschaften verleiht, wie sie mit den vorstehend angegebenen Versuchen geprüft werden. Die bevorzugten Fluor-Chemikalien können im einzelnen eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung haben. In diesem Zusammenhang wird beispielsweise auf die US-PS 3,489,148 verwiesen sowie auf die dort in Spalte 4 zitierten weiteren Patentschriften. Die besonders bevorzugten Verbindungen enthalten Per-fluorinierte Fluor-Chemikalien. Materialien dieser Art sind unter den Handelsbezeichnungen FC-807, FC-809 und FC-824 von der Firma Minnesota Mining and Manufacturing Company erhältlich. Die wirksamen Bestandteile von FC-807 und FC-809 sind detailliert im US-Federal Register, Band 37, Nr. 96, auf den Seiten 9762 und 9763 beschrieben. Speziell handelt es sich dabei um Stoffe auf Flüssigkeitsbasis, welche als aktive Feststoffe mindestens etwa 40% Ammonium-bis(N-Ethyl-2-Perfluoralkylsulfamidethyl) Phosphate enthalten, bei denen die Alkylgruppe zu mehr als 95% 8 Kohlenstoffatome enthält und bei denen der Fluorgehalt zwischen 50,2 und 52,8 Gew.-% beträgt. FC-824 ist ein Perfluoracrylatcopolymer. Diese Behandlungsmaterialien werden

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 19 -

vorzugsweise in Form einer verdünnten Mischung eingesetzt, welche beispielsweise 7 Volumenteile Wasser, 0,5 Volumenteile Diethylenglycolmonobutyläther (erhältlich unter dem Warenzeichen "Butylcarbitol" von der Firma Union Carbide Corporation) als flüchtiges Netzmittel und 2,5 Volumenteile des Behandlungsmittels auf Fluorbasis enthält, welches typischerweise 40 Gewichtsteile Feststoffe enthält. Die oben angegebenen 2,5 Volumenteile beziehen sich dabei auf das Gesamtvolumen des Behandlungsmittels auf Fluorbasis, beispielsweise auf das handelsübliche FC-824. Zur Herstellung der verdünnten Behandlungsmischung sollten Wasser und n-Butylalkohol vorgemischt werden, und dieser Mischung sollte dann unter Fortsetzung des Mischvorgangs das Behandlungsmittel auf Fluorbasis langsam zugesetzt werden.

Nachdem der hitzebeständige bzw. wärmeisolierende Teil des Mehrschicht-Materials behandelt ist, beispielsweise durch Aufsprühen oder Aufwalzen des verdünnten Behandlungsmittels, wird das Material getrocknet, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 120°C.

Zu den geeigneten Materialien für die schwer entflammbare äußere Schicht gehören Stoffe aus aromatischen Polyamiden, beispielsweise solchen, welche aus einem Meta- oder Para-Isomer des Phenyldiamins und einem Meta- oder Para-Isomer von Phthalolyl (Isophthalolyl oder Tetraphthalolyl)-Chlorid hergestellt werden. Bevorzugte Stoffe sind aus Garnen, wie z.B. solchen

A 46 342 b

k - 176

- 20 -

8. Oktober 1984

aus dem oben erwähnten "NOMEX" hergestellt. Das Grundgewicht des Stoffs liegt im allgemeinen bei etwa 67,8 bis 135,6 g/m². Der schwer entflammbare Stoff wird vorzugsweise in Form einer einzigen äußeren Schicht verwendet. Jede Schicht hat vorzugsweise eine Dicke von etwa 25,4 bis 50,8 µm, wobei ein bevorzugter Stoff eine Dicke von etwa 38,1 µm besitzt. Überraschenderweise haben sich andere Stoffmaterialien, welche normalerweise nicht als schwer entflammbar angesehen würden, als ein relativ guter Schutz gegen Feuer erwiesen, wenn sie als vor-laminiertes Material in Verbindung mit dem hitzebeständigen bzw. wärmeisolierenden Material gemäß der Erfindung eingesetzt werden. Beispielsweise hat sich ein relativ schwerer konventioneller Baumwollstoff als brauchbar erwiesen, obwohl ein gewisses Verkohlen des äußeren Baumwollstoffes festgestellt wurde, nachdem das Material den nachstehend noch zu beschreibenden Versuchen zur Überprüfung der Entflammbarkeit und der Hitzebeständigkeit unterworfen wurde.

Der Baumwollstoff brennt jedoch nicht weiter, wenn er keinen Flammen mehr ausgesetzt ist.

In Abhängigkeit von dem letztlich angestrebten Verwendungszweck des Mehrschicht-Materials gemäß der Erfindung können Schichten aus schwer entflammbarem Stoff auf einer oder auf beiden Seiten der Wärmeisolations-schicht oder Schichten vorgesehen werden und damit durch Vernähen und/oder Verkleben verbunden werden, insbesondere längs ihrer Außenkanten, und zwar mit einem

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 21 -

geeigneten, flexiblen, hitzebeständigen und schwer entflammaren Klebstoff, wie z.B. einem bei Raumtemperatur aus-vulkanisierenden Silikongummi.

In Abhängigkeit von dem letztlich angestrebten Verwendungszweck des hitzebeständigen und schwer entflammaren Mehrschicht-Materials liegt die brauchbare Dicke der Isolationsschicht vorzugsweise zwischen etwa 203 und 1524 μm . Die bevorzugte Dicke der einzelnen Schicht beträgt etwa 508 μm . Die Zahl der Schichten ist vom Umfang des angestrebten Wärmeschutzes abhängig, wobei die Zahl der Schichten umso höher ist, je größer die Schutzwirkung sein soll. Typischerweise werden 1 bis 4 Schichten verwendet. In einigen Fällen, in denen die Flexibilität nicht so wichtig ist und in denen eine erhöhte Wärmeisolation besonders kritisch ist, können zusätzliche Schichten, beispielsweise bis zu 8 oder mehr Schichten verwendet werden.

Die wärmeisolierenden Schichten haben aufgrund der in ihnen eingeschlossenen Luft eine relativ niedrige Dichte. Typischerweise liegt die Dichte in einem Bereich von etwa 0,138 bis 0,231 g/cm^3 .

Der hitzebeständige bzw. wärmeisolierende Teil des Mehrschicht-Materials gemäß der Erfindung ist, wie oben erwähnt, porös. Diese Porosität gestattet einen Luftaustausch und verhindert für den Träger eines Kleidungsstückes aus dem Material einen Wärmestau, was aufgrund

A 46 342 b

k - 176

- 22 -

8. Oktober 1984

der beschriebenen Kombination von Mikrofasern mit dem Bindemittel erreicht wird. Durch geeignete Auswahl und Mischung der Mikrofasern und des Bindemittels innerhalb der oben angegebenen Parameter kann der hitzebeständige und wärmeisolierende Teil des Mehrschicht-Materials so "zugeschnitten" werden, daß seine Porosität in einem brauchbaren Bereich liegt, nämlich bei einem Luftdurchsatz von etwa 3 bis 6100 l/m² der Oberfläche pro Minute (gemessen bei einem Druck von etwa 1,27 mb und bei einer Temperatur von 50°C). Vorzugsweise beträgt der Luftdurchsatz 30 l/m². Die Porengröße im hitzebeständigen bzw. wärmeisolierenden Teil beträgt 100 µm oder weniger, vorzugsweise 10 µm oder weniger, wobei eine Porengröße von 0,1 µm oder weniger besonders bevorzugt wird.

Das Mehrschicht-Material gemäß der Erfindung umfasst mindestens eine äußere Schicht aus einem schwer entflammaren Stoff und ein oder mehrere Schichten aus hitzebeständigem bzw. wärmeisolierendem Material. Das Mehrschicht-Material hat eine Gesamtdicke, die im allgemeinen zwischen etwa 760 und 2540 µm liegt. Da die schwer entflammare Stoffschicht typischerweise im Vergleich zu der hitzebeständigen bzw. isolierenden Schicht (gegebenenfalls mehrere Schichten) relativ hoch ist, ist die Porosität des Mehrschicht-Materials im wesentlichen gleich der Porosität des Isolations-teils und entspricht einem Luftdurchsatz zwischen etwa 3 und 6100 l/m² bei einem Druck von etwa 1,27 mb und einer Temperatur von 50°C.

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 23 -

Prüfung der Entflammbarkeit und der Entzündungsver-
zögerung:

Wie die einzige Figur der Zeichnung zeigt, wird das Mehrschicht-Material gemäß der Erfindung auf seine Entflammbarkeit und seine flammenhemmende Wirkung in der Weise geprüft, daß man eine rechteckige Probe 1 mit einer Kantenlänge von etwa 20 x 25,4 cm von einem Tragarm 2 herabhängen lässt, der von einem Ständer 3 gehalten wird, wobei am unteren Teil der Probe 1 (längs der 25,4 cm langen Kante) eine als Gewicht dienende Klammer 4 befestigt ist, die sich über die gesamte Länge der Unterkante erstreckt und die Probe gegen eine Bewegung unter den durch die Flamme eines Schweißbrenners 6 ausgeübten Druck sichert.

Zur Messung der Isolationseigenschaften der Probe wird ein Kontaktpyrometer 5 auf der von der Flamme abgewandten Seite an das Probenmaterial angelegt, wie dies in der Zeichnung gezeigt ist. Zu Beginn des Tests wird der Sauerstoff/Acetylen-Schweißbrenner 6, der eine Flamme mit einer Temperatur von etwa 2760°C erzeugt, derart montiert, daß sich seine Mündung 7 in einem Abstand von etwa 30,5 cm von der Seite der Probe befindet, auf der die schwer entflammbare Stoffschicht vorgesehen ist. Mit dem Zünden der Flamme wird ein Zeitmessgerät 8 gestartet. Die Zeit, die erforderlich ist, damit die Temperatur auf der gegenüberliegenden (geschützten) Seite des Stoffes eine Temperatur von 50°C erreicht, was mit dem Kontaktpyrometer 5 festgestellt wird, wird gemessen.

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 24 -

Ein Zeigerthermometer 9 wird zum Messen der Temperatur der Probe auf deren der Flamme zugewandter Seite verwendet. Wenn die Temperatur auf der von der Flamme abgewandten Seite der Probe den Wert von 50°C erreicht, wird der Versuch beendet und die verstrichene Zeit notiert. Außerdem wird der Zustand der der Flamme zugewandten, schwer entflammaren Schicht untersucht. Die Zeit, die bis zum Erreichen einer Temperatur von 50°C auf der Rückseite der Probe verstreicht, wird im Sinne der vorliegenden Anmeldung als Wärmewiderstand bezeichnet. Als befriedigend werden dabei nur solche Mehrschicht-Materialien angesehen, bei denen sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen ein "Wärmewiderstand" von wenigstens etwa 25 s ergibt. Bevorzugte Mehrschicht-Materialien gemäß der Erfindung haben einen Wärmewiderstand von mindestens 30 Sekunden, vorzugsweise von etwa 45 Sekunden, wobei für einige Anwendungen ein Wärmewiderstand von 1 Minute oder mehr erreicht wird. Das Mehrschicht-Material gemäß der Erfindung muß außerdem schwer entflammbar sein und darf nicht von allein weiterbrennen.

Es wird davon ausgegangen, daß die äußerst erwünschten Isolationseigenschaften des Mehrschicht-Materials gemäß der Erfindung auf die kleinen Luftzellen zurückzuführen sind, die in der Faser/Kunststoff-Matrix eingeschlossen sind. Die angegebenen Faser- und Kunstharzpartikel-Abmessungen ergeben zusammen mit dem Herstellungsverfahren die erwünschten Isolationseigenschaften, während gleichzeitig die für gewisse Anwendungen erforderliche

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 25 -

Porosität erzielt wird.

Die nachfolgend angegebenen Beispiele sollen die Art und Weise verdeutlichen, in der die Mehrschicht-Materialien gemäß der Erfindung hergestellt werden können, und dienen außerdem der Erläuterung der Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Materialien, wobei darauf hingewiesen werden soll, daß die Erfindung nicht auf die angegebenen speziellen Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1:

Unter Anwendung des vorstehend angegebenen, bevorzugten Verfahrens wurde ein Blatt bzw. eine Folie eines wärmeisolierenden Materials mit einer Dicke von etwa 508 µm aus einer Mischung von etwa 92 Gew.-% Glas-Mikrofasern und 8 Gew.-% (auf den Feststoffanteil bezogen) des handelsüblichen Produktes "AERFLEX 4500" hergestellt.

Nach dem Trocknen wurde das so erhaltene Folienmaterial nachbehandelt, um es wasser- und ölabweisend sowie lösungsmittel- und detergenzienfest zu machen. Die dabei verwendete Behandlungsflüssigkeit war eine verdünnte wässrige Mischung von FC-824 und Butylcarbitol, wobei die verdünnte Mischung 7 Volumenteile Wasser, 0,5 Volumenteile Butylcarbitol und 2,5 Volumenteile FC-824 enthielt und wobei dieses Behandlungsmittel auf Fluorbasis durch Sprühen auf die zuvor gefertigte Folie aufgebracht wurde (eine andere Möglichkeit besteht darin, das Material mit der Behandlungsflüssigkeit zu sättigen).

A 46 342 b

k - 176

- 26 -

8. Oktober 1984

Anschließend wurde die Folie bei einer Temperatur von etwa 121°C getrocknet. Die so erhaltene "imprägnierte" Folie hatte ein Grundgewicht von etwa 119 g/m².

Vier Schichten des auf die vorstehend beschriebene Weise erhaltenen wärmeisolierenden Materials wurden dann mit einem schwer entflammbaren Stoff aus einem NOMEX-Polyaramid mit einer Stärke von etwa 178 µm und einem Grundgewicht von etwa 67,8 g/m² zu einem Mehrschicht-Material vereinigt. Dabei wurden die vier Schichten des wärmeisolierenden Materials miteinander und mit dem NOMEX-Stoff längs ihrer Kanten aneinander befestigt. Das Mehrschicht-Material wurde dann an einem leichten Stoff befestigt, welcher ein Baumwoll-Unterhemd einer Person simulieren sollte, die ein Kleidungsstück aus dem Mehrschicht-Material trägt. Das auf diese Weise erhaltene Stoffmaterial - Probe A - hatte eine Gesamtdicke von etwa 3556 µm und wurde dem vorstehend beschriebenen Versuch zur Ermittlung der Entflammbarkeit und des Wärmewiderstandes unterworfen. Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengefasst.

In entsprechender Weise wurde ein zweites Mehrschicht-Material - Probe B - geprüft, welches im wesentlichen ebenso aufgebaut war, jedoch eine Gesamtdicke von 3429 µm besaß. Auch für diese Probe B sind die Versuchsergebnisse in Tabelle I zusammengefasst.

111095

3437383

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 27 -

TABELLE I

Probe	Temperatur auf Außenseite	49°C auf Innen- seite nach Zeit in sec.	Anmerkungen
A	216°C	35 s	kein Versengen von NOMEX- Stoff oder isolierenden Schichten
B	216°C	35 s	sehr leichtes Versengen von NOMEX-Stoff, gewisse Auswirkungen der Temperatur zeigen sich an isolierenden Schichten

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 28 -

Zum Vergleich: der NOMEX-Stoff wurde mit Baumwollstoff zu einem Mehrschicht-Material zusammengefasst und demselben Versuch unterworfen. Die Außenseite (NOMEX-Stoffseite) erreichte eine Temperatur von 232°C während der 7 bis 8 Sekunden, die es dauerte, bis die Innenseite eine Temperatur von 49°C erreichte. Der NOMEX-Stoff schmolz, und die Baumwollstoff-Innenschicht, welche ein Baumwoll-Unterhemd simulierte, wurde versengt.

In ähnlicher Weise wurden vergleichbare Mehrschicht-Materialien hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefasst.

TABELLE II

Probe	Mehrschicht-Material	Dicke (µm)	Temperatur an Außenfläche	Wärmewiderstand (gem. obiger Definition)	Anmerkungen
C	Probe wie Beispiel A und B, aber mit 6 Isolationsschichten	4318	254°C	60 s	NOMEX nicht, aber erste Isolationsschicht versengt
D	Probe wie Beispiel E, aber mit 8 Isolationsschichten	5080	288°C	80 s	Loch in NOMEX gebrannt, 3 erste Isolationsschichten versengt, restliche 5 Schichten schwach verfärbt, aber nicht versengt
E	außen schwerer Baumwollstoff (254 µm; Gew. 237 g/m²) plus 4 Isolationsschichten gemäß Probe A plus innen leichter Baumwollstoff	4572	288°C	45 s	leichtes Verkohlen und Versteifen der Außenschicht, erste Isolationsschicht verschmort und zweite leicht verfärbt
F	Probe wie E, aber 8 Isolationsschichten	5334	318°C	95 s	Außenschicht verschmort und steif, 5 erste Schichten verschmort, leichte innere Baumwollschicht unversehrt
G	wie bei E, aber mit zwei Isolationsschichten	3429	224°C	23 s	leichtes Verkohlen und Versteifen der Außenschicht; erste Isolationsschicht verschmort und zweite unversehrt

3 4 3 7 3 8 3

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 29 - 30.

In ähnlicher Weise können andere Mehrschicht-Materialien mit den angestrebten Eigenschaften hergestellt werden. Beispielsweise können als äußere, schwer entflammbare Schicht Materialien, wie z.B. Stoffe, verwendet werden, die aus einer Mischung aus Nylon und Baumwolle hergestellt sind.

Aus den vorstehend angegebenen Ergebnissen wird deutlich, daß die Mehrschicht-Materialien gemäß der Erfindung einen beträchtlichen Schutz gegen offene Flammen und Hitze bilden können. Bei dem als Beispiel G betrachteten Fall zeigt es sich jedoch, daß die Verwendung von zwei Schichten des wärmeisolierenden Materials nicht ausreicht, um den Mindestwärmewiderstand von 25 s zu erreichen, der erfindungsgemäß als unterer Grenzwert angesehen wird. Die Kombination von schwerer Entflammbarkeit und Wärmeisolation unter Aufrechterhaltung der Atmungsaktivität des Materials aufgrund seiner porösen Struktur führt zu einem Mehrschichtmaterial mit sehr erwünschten Eigenschaften, welches in unterschiedlicher Weise, insbesondere für die Herstellung von Schutzbekleidung, verwendet werden kann.

Industrielle Anwendbarkeit

Das Mehrschicht-Material gemäß vorliegender Erfindung kann überall dort eingesetzt werden, wo ein flexibles bzw. geschmeidiges, feuer- und hitzefestes Material benötigt wird. Die Mehrschicht-Materialien gemäß der Erfindung sind besonders für die Herstellung von

11-10-84 3437383

A 46 342 b
k - 176
8. Oktober 1984

- 30 - 31.

feuer- und hitzefesten Kleidungsstücken für Rennfahrer, Feuerwehrleute, Düsenjägerpiloten usw. geeignet. Die Mehrschicht-Materialien gemäß der Erfindung können auch bei der Herstellung von Gegenständen, wie Bügeltischabdeckungen und feuer- und hitzefesten Handschuhen, verwendet werden.

. 32.

- Leerseite -

NACHGEREICHT

Nummer:

34 37 383

Int. Cl.³:

D 06 N 7/00

Anmeldetag:

11. Oktober 1984

Offenlegungstag:

25. April 1985

